

1B04 二酸化炭素/イオン液体混合系における物質拡散および構造の評価

(京大院・理) ○出水真史・寺嶋正秀・木村佳文

(京大院・工) 西条賢次

(奈良女・生活環境) 原田雅史

【序】イオン液体の中には、圧力をかけることにより二酸化炭素を非常に高濃度で吸収するものが知られている。このような系では、二酸化炭素の吸収によってもイオン液体の体積は一割程度しか増加しないことや、二酸化炭素の溶解によって粘度が大幅に減少することなどが知られている。そのためイオン液体の物性改良や、二酸化炭素の分離プロセス、イオン液体中からの物質の抽出などへの応用が期待されている。これまで、二酸化炭素の溶解度や溶液構造のシミュレーションなど多くの研究がなされており、混合系の構造に関して多くの知見が得られているが、混合系内での物質拡散などといった動的性質に関する研究はまだ少ない。我々はこれまで過渡回折格子法 (TG 法) を用いることにより、二酸化炭素/イオン液体混合系の動的物性の評価を行ってきた。昨年度の本討論会において、diphenylcyclopropanone (DPCP)の光解離反応に関連する分子の拡散係数の測定をおこなった結果、拡散係数がひと桁程度大きく変化することを明らかにした。本講演では、同様の測定をイオン液体の種類を増やして行った結果を報告するとともに、TG 法で得られた結果の原因を探るため、混合系の X 線小角散乱 (SAXS) と MD シミュレーションを行った結果を合わせて報告する。

【実験】TG 測定は、典型的なイオン液体である [BMIm][PF₆]、[BMIm][NTf₂]、[BMIm][BF₄] を用いて実験を行った。TG 法は高压セルを用いて既報の方法[1]に従って行った。本研究ではサンプル溶液中で DPCP の光反応 (図 1 参照) を起こすことにより、そこから得られる音響信号ならびに拡散の信号を解析することで、混合系の音速と、光反応に関わる 3 種類の分子の拡散係数を測定した。また、SAXS 測定においては、周期構造に由来するピークが観測されることが報告されている [OMIm][BF₄] を用いて [2]、二酸化炭素の溶解が構造に与える影響を評価した。

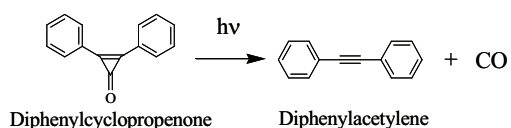
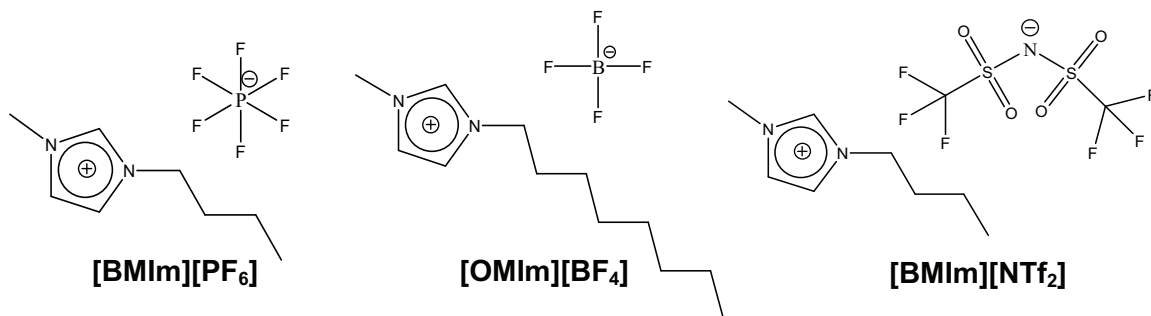


図1 DPCPの光反応

【結果と考察】①TG 測定 得られた TG 信号から反応に関わった分子の拡散速度を評価すると、いずれのイオン液体においても二酸化炭素の溶解とともに拡散は大幅に速くなることがわかった (図 2)。この結果から、クーロン力に代表される溶液内の分子間相互作用が、二酸化炭素の影響で弱まっていることが示唆される。次に、溶液の音速を評価すると二酸化炭素の溶解に伴い音速はいったん減少し、その後ガスが飽和に近づくと音速は増加に転じること



がわかった。音速測定の結果からわかる断熱圧縮率を評価すると、イオン液体は二酸化炭素の溶解によって軟らかくなり、ガスの飽和に近づくときそれ以降は固くなることわかった(図3)。前者は液体の膨張もしくは二酸化炭素によるクーロン相互作用の遮蔽の影響、後者は圧力による影響などの原因が考えられる。

②SAXS 測定 測定に用いたサンプル[OMIm][BF₄]では、何も溶かしていない状態でも周期構造をしめすピークが観測されるが、二酸化炭素を加圧する前後では、ピーク位置はほとんど変わらず、ピーク幅が広がることわかった(図4)。このことから、二酸化炭素の溶解によって、周期構造の大きさは変化しないが、その揺らぎが大きくなること示された。この揺らぎの増加が、拡散係数の増大に結びついているものと考えられる。

③MD シミュレーション 報告されているポテンシャル[3]を用い、二酸化炭素/イオン液体混合系における二酸化炭素および溶媒分子の拡散を評価した。その結果、二酸化炭素分子数の増加にともない各々の拡散係数が大きくなるなど、実験結果を反映した傾向が得られている。発表ではシミュレーションの詳細な結果とともに、実験で得られた結果との関連についても考慮し、混合系の動的物性の変化とその原因について議論することを予定している。

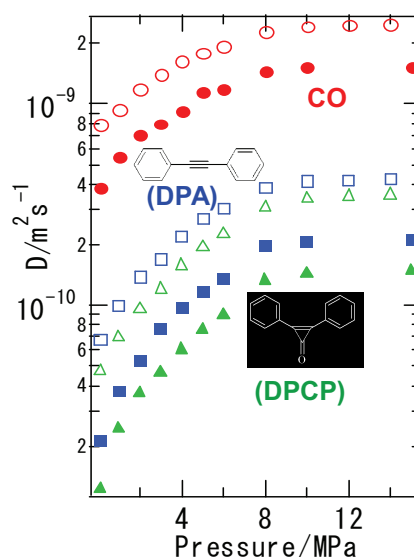


図2 反応分子の拡散の圧力依存性

○ □ △ : [BMIm][NTf₂]
● ■ ▲ : [BMIm][PF₆]

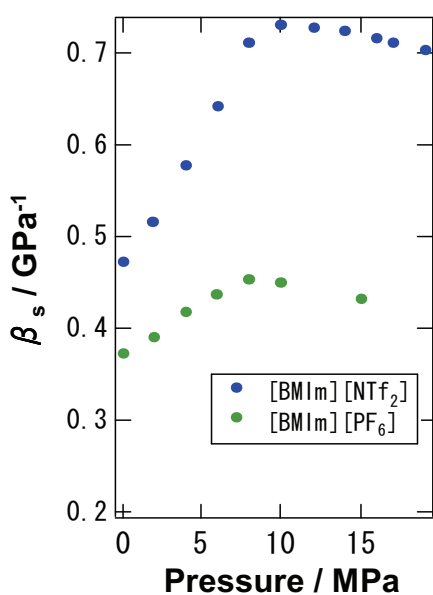


図3 断熱圧縮率 β_s の圧力依存性

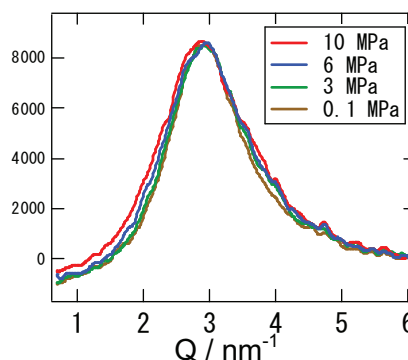


図4 [OMIm][BF₄]のSAXSスペクトル

References

- [1] Y.Kimura, et al., J.Phys.Chem,1997,101,4442.
- [2] Triolo et al., J. Phys. Chem. B 2007, 111,4641
- [3] Cadena et al., JACS, 2004,126,5300